



(51) 国際特許分類6 C08B 3/06		A1	(11) 国際公開番号 WO96/30412
		(43) 国際公開日 1996年10月3日 (03.10.96)	
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00861 (22) 国際出願日 1996年3月29日 (29.03.96) (30) 優先権データ 特願平7/100710 1995年3月31日 (31.03.95) JP 特願平7/85551 1995年4月11日 (11.04.95) JP 特願平7/292668 1995年11月10日 (10.11.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒590 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 清瀬篤信 (KIYOSE, Atsunobu) [JP/JP] 〒671-12 兵庫県姫路市網干区余子浜1903-3 Hyogo, (JP) 島本 周 (SHIMAMOTO, Shu) [JP/JP] 〒671-12 兵庫県姫路市余部区上余部500 Hyogo, (JP) 首藤勇一郎 (SHUTO, Yuichiro) [JP/JP] 〒671-12 兵庫県姫路市網干区新在家1365-2 Hyogo, (JP) 谷口寛樹 (TANIGUCHI, Hiroki) [JP/JP] 〒671-12 兵庫県姫路市網干区津市場406-3 Hyogo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 古谷 肇, 外 (FURUYA, Kaoru et al.) 〒103 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title: CELLULOSE ACETATE HAVING EXCELLENT PHYSICAL STRENGTH AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME			
(54) 発明の名称 物理強度に優れたセルロースアセテート、及びその製造法			
(57) Abstract Cellulose acetate which can provide moldings improved in the properties, particularly film strength and pliability. The cellulose acetate has an average degree of acetylation of not less than 59 %, a viscosity-average degree of polymerization (DP) of not less than 290, and a viscosity (η), as measured in the form of a concentrated solution thereof by the falling-ball method, satisfying a requirement for the relationship with the viscosity-average degree of polymerization (DP) represented by the following formula (1): $2.814 \times \ln(DP) - 11.753 \leq \ln(\eta) \leq 7.28 \times \ln(DP) - 37.059$.			
↑ 吸熱 a c d 単位重量当たりの吸熱速度 J/sec.g			
180.0 200.0 220.0 240.0 260.0 温度 (°C) f		a ... Heat absorption b ... Ex. 6 c ... Ex. 7 d ... Comp. Ex. 5 e ... Heat-absorbing rate per unit weight (J/sec.g) f ... Temp. (°C)	

(57) 要約

成形品の物性、特にフィルム強度が向上し、しなやかさが増したセルロースアセテートを得ることを目的とする。

平均酢化度が59%以上で、粘度平均重合度(DP)が290以上であり、粘度平均重合度(DP)に対する落球粘度法による濃厚溶液粘度(η)が下記の式(1)で表されることを特徴とするセルロースアセテート、及びその製造方法。

$$2.814 \times \ln(DP) - 11.753 \leq \ln(\eta) \leq 7.28 \times \ln(DP) - 37.059 \quad (1)$$

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロヴァキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン			VN	ヴェトナム

明細書

物理強度に優れたセルロースアセテート、及びその製造法

【発明の分野】

本発明はプラスチック素材、フィルム素材、繊維素材、医療用材料に有用なセルロースアセテート、及びその製造法に関する。

【関連技術】

酢酸セルロース、特にセルローストリアセテートは、優れた物性、特に易加工性と高い光学的性質を有しているため、プラスチック、繊維、フィルム（例えば、写真用フィルムなど）などの分野において長年にわたり利用されている。また、酢酸セルロースは生分解性などを有するため、近年では、地球環境の観点からも脚光を浴びている。

一般的にセルロースアセテートは、セルロースを出発原料にして、無水酢酸を用いてエステル化されて得られる半合成高分子である。現在、市販されているセルロースアセテートは主に酢化度によって大きく2つのものに分けられる。1つは酢化度が59%以上のセルローストリアセテート（以下CTA）、もう1つはセルロースジアセテートであるが、その範囲は広く、酢化度で50～59%ぐらいのものをセルロースジアセテート（CDA）と称している。それは、一方ではアセトンに可溶なセルロースアセテートという言い方もできる。

さて、セルロースアセテート、特にCTAの用途としては、写真フィルムのベース素材を始め、各種のフィルムとして使用される他、繊維、医療材料として使用されている。一般にセルロースアセテートの成形品は堅く、脆いということがあり、それは酢化度が高くなればなるほど顕著になる。高分子材料の物性はその結晶性に依存するところが大きい。すなわち、結晶性の高いものは、強度は出るが、柔らかさ、具体的には伸度が低くなり脆くなる。CTAも例外ではなく、その構造の均一性に起因して結晶性が高い。すなわちセルロースアセテートの場合、その酢化度が高くなれば結晶性は高くなる。また、一般に分子量の小さいものが核となって結晶を形成する。そこでCTA、CDAを用いる場合には可塑剤を添加して成形品にやわらかさを付与する処置がなされるのが一般的である。たとえば、ドライバーの柄などに用いられるアセテートプラスチックなどには、ジェテ

ルフタレートなどフタル酸系の可塑剤を用いることが多い。また、セルロースアセテート、特にCTAの場合、その優れた透明性から各種フィルム素材としての用途があるが、フィルムが堅く、脆いという欠点があり、その物性的な欠点を補うため、やはりここでも可塑剤が用いられることが多い。可塑剤等の成分を添加することは、成形時のブリードアウトによる完成品の収率悪化を伴うだけでなく、経済的にも不利である。そこで、CTAの性能を有しつつ、成形品の物理強度に優れたセルロースアセテートが望まれていた。

一方、酢酸セルロースの用途の拡大に伴って、加工技術の高速化が要求されているとともに、高速成形、高速紡糸、成形品の高速処理が試みられている。例えば、フィルムの製造においては、酢酸セルロース溶液を高速で流延し、フィルム成形することが検討されている。このような高速化に対応して成形性を向上させるためには、一般に、酢酸セルロースの平均重合度を低くし、酢酸セルロースの溶液粘度を小さくすることが考えられる。しかし、重合度の小さな酢酸セルロースを用いると、成形品の力学強度が低下する。

また、酢酸セルロースのうち広い用途で使用されているセルローストリアセテートは、結晶性であり、結晶化度が高くなると、溶媒に対する溶解性が低下する。溶媒に対する溶解性及び成形性を向上させるためには、セルローストリアセテートの置換度を低下させることにより非晶質化又は低結晶質化することが有用であると思われる。しかし、セルローストリアセテートの置換度を低下させると、吸湿性が増大し、成形品の寸法精度が低下する。

このように、酢酸セルロースにおいては、通常、結晶化度を低減することにより、溶媒に対する溶解性、耐湿性や成形などを改善することは困難である。

従って、本発明の目的は、CTAの特性をさらに高め、成形品の物性を向上させること、及びそのようなセルロースアセテートの製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、本質的に低結晶性で成形性に優れた酢酸セルロースを提供することにある。

本発明の他の目的は、平均重合度及び平均置換度が高いにも拘らず、溶媒に対する溶解性及び成形性の高い酢酸セルロースを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、溶液粘度が小さな酢酸セルロース溶液を用い、加工速度が大きな成形法により、耐湿性、寸法精度の高い成形品を得る上で有用な酢酸セルロースを提供することにある。

【発明の開示】

本発明者等は、前記の目的を達成するため鋭意検討した結果、成形品の物性を向上させるためには、素材の結晶性を低くすることにより、成形品の物性、特にフィルム強度が向上し、しなやかさが増すことを見出し、また、結晶化度などが酢酸セルロースの成形性に大きく影響することを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、平均酢化度が59%以上で、粘度平均重合度(DP)が290以上であり、粘度平均重合度(DP)に対する落球粘度法による濃厚溶液粘度(η)が下記の式(1)で表されることを特徴とするセルロースアセテートに関する。

$$2.814 \times \ln(DP) - 11.753 \leq \ln(\eta) \leq 7.28 \times \ln(DP) - 37.059 \quad (1)$$

また、本発明は、硫酸触媒量をセルロース100重量部に対して10~15重量部で反応することによって、平均酢化度が59%以上で、粘度平均重合度(DP)が290以上であり、かつ粘度平均重合度(DP)に対する落球粘度法による濃厚溶液粘度(η)が下記の式(1)で表されるセルロースアセテートを得ることを特徴とする、セルロースアセテートの製造方法に関する。

$$2.814 \times \ln(DP) - 11.753 \leq \ln(\eta) \leq 6.29 \times \ln(DP) - 31.469 \quad (1)$$

本発明者らは前記目的を達成するため鋭意検討の結果、結晶化度などが酢酸セルロースの成形性に大きく影響することを見出し、本発明を完成した。

また、本発明の酢酸セルロースは、熔融状態からの結晶化発熱量(ΔH_{cr})が5~17 J/gであり、成形性が高いという特色を有している。本発明は次の態様を含む。

本発明における酢酸セルロースは、粘度平均重合度(DP)200以上、酢化度59%以上の三酢酸セルロースを含む。また、粘度平均重合度(DP)200~400、酢化度59.0~62.5、および熔融状態からの結晶化発熱量(ΔH_{cr})5~16 J/gであるフィルム成形性の高い三酢酸セルロースを含む。

本発明における酢酸セルロースは、セルロースの酢酸エステル(セルロースア

セテート)であるのが好ましいものの、酢酸エステルを主成分とする限り、他の有機酸との混酸エステル〔例えば、炭素数3又は4程度の脂肪族有機酸とのエステル(例えば、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートなど)、セルロースアセテートフタレートなど〕、無機酸との混酸エステル(例えば、硝酸酢酸セルロースなど)であってもよい。

本発明における上記の式(1)は、本発明者等が行った実験から得たものである。粘度平均重合度290以上のセルロースアセテートにおいては、一般的に重合度が高くなると濃厚溶液の粘度が指数的に増加していくのに対し、本発明のセルロースアセテートは、それとは異なる挙動を示す。そこで、粘度平均重合度と落球粘度法1による濃厚溶液粘度のプロットから、式(1)を算出した。尚、下記の式(2)を満たすことが特に好ましい。

$$2.814 \times \ln(DP) - 11.753 \leq \ln(\eta) \leq 6.29 \times \ln(DP) - 31.469 \quad (2)$$

式(1)の下限に近い濃厚溶液粘度を示すセルロースアセテートほど、フィルム等成形品の強度に優れる傾向がある。式(1)の上限を上回る濃厚溶液粘度を示すセルロースアセテートは、フィルム等成形品の物理的強度が劣る。また、式(1)の下限を下回る濃厚溶液粘度を示すセルロースアセテートは、一般的に製造が困難である。

尚、落球粘度法1による濃厚溶液粘度(η)の測定方法は以下の通りである。
落球粘度法1

酢酸セルロースを15重量%になるように、メチレンクロライド：メタノール＝8：2(重量比)に溶解し、溶液を内径2.6cmの粘度管に注入し、25℃に調温後、溶液中に所定の鋼球、直径3.15mm、0.135gを落下させて、間隔10cmの標線間を通過する秒数を粘度とした。

本発明の酢酸セルロースは、例えば、硫酸触媒法で製造できる。酢酸セルロースは、通常、セルロースを酢酸などにより活性化処理した後、硫酸触媒を用いて無水酢酸によりトリアセテートを調製し、ケン化(加水分解)により酢化度を調整する場合が多い。なお、前記酢酸セルロースの結晶化については、種々のファクター、例えば、反応過程での触媒量、反応温度、反応時間、熟成温度(ケン化温度)、熟成時間(ケン化時間)などが複雑に関与している。そのため、結晶化

発熱量 ΔH_{cr} 、平均重合度 DP 、酢化度は、前記ファクターを適当に組み合わせることにより、所定の範囲内に制御することができる。例えば、結晶化発熱量 ΔH_{cr} を簡便にコントロールするためには、比較的多量の硫酸を用いてエステル化するとともに重合度 DP を調整する工程と、ケン化温度及びケン化時間とを組み合わせることでコントロールすることが有用である。硫酸の使用量は、他のファクターにも依存するが、例えば、セルロース 100重量部に対して、9～15重量部、好ましくは10～15重量部程度である。また、ケン化温度は、例えば、50～70℃程度であり、ケン化時間は、ケン化温度にも依存するが、例えば、10～35分程度の範囲から選択して組み合わせることができる。これらの中でも比較的多量の硫酸を用いる方法が特に好ましく、硫酸の使用量をセルロース 100重量部に対して10～15重量部で反応せしめることにより、物性的に優れたフィルムを提供する素材となる。

先述したように、フィルム等の成形品の物性は、その結晶性に依存している場合が多く、CTAの場合、均一な分子構造故に結晶化しやすく、結果として、堅く、脆い成形品になりやすい。そこで、分子構造をCDAに近付けることによって、結晶性を損なわせしめることを考えて本発明を完成するに至った。

一般に、CTAは、酢化度が59%以上であるが、市販のCTAは、概ね61%前後のものである。製造法におけるCDAとCTAの大きな違いは、一旦、トリアセテートにしてからの加水分解工程にある。CDAの場合、アセトンに溶解可能な酢化度まで加水分解を行う必要があるが、CTAの場合、酢化度は下がらない方が好ましく、CTAにおけるそれは、熱安定性向上のため、結合した硫酸を加水分解することが主な目的である。すなわち、触媒として添加している硫酸はセルロースに結合し、それ自身エステルとなっているのである。酢化反応中の硫酸触媒量を増やすと、それだけ結合する硫酸も多くなり、結果としてトリアセテート分子中の未置換水酸基を有するグルコース残基の分布がランダムになり、このようなセルロースアセテートでは分子の結晶化に関与する完全セルロースアセテート領域が少なく、結晶化しにくくなると考えられる。

これは、従来のCTA製造方法で、加水分解工程で脱アセチルせしめることで従来のCTAよりも酢化度を低下させることでも可能であるが、本発明者等は、酢化段階で多量の硫酸触媒を用いることにより、より物性的に優れたCTAを得

ることができることを見いだした。

本発明の平均酢化度は59.0～62.5%である。これは、硫酸触媒を多量に用いる本発明の方法では、酢化度62.5%を超えるものは得にくく、また酢化度62.5%を超えると、従来品との物性上の相違が少なくなること、酢化度59.0%未満では、吸湿性が高くなる等の点で、フィルムなどの成形品に不向きであることによる。尚、平均酢化度は59.0～61.5%の範囲がさらに好ましく、59.0～60.5%の範囲が特に好ましい。

フィルム等の物性が向上した理由としては、分子の構造が不均一になり、成形時に無用の結晶を形成せず、その結果、フィルム中に非結晶部分が増えることにより、フィルムにしなやかさと更なる透明性を付与できるものと考えられる。さらに驚くべきことに、本発明の方法に従うと、常法により得られる同様の平均分子量を有するものより粘度が低く、生産性の点でも有利であることが分かった。本発明で得られるセルロースアセテートが、従来品とは異なる溶液物性を示すこの事実は、先述した特異な分子構造を示唆するものである。

本発明において、得られるセルロースアセテートの重合度は290以上、好ましくは310以上であるが、これは、重合度290未満のセルロースアセテートでは、得られるフィルム、繊維といった成形品の強度が極めて悪くなるからである。

本発明の酢酸セルロースは、結晶化発熱量、すなわち結晶化度が小さく、溶媒に対する溶解性が高く、高い成形性を示すという特色がある。すなわち、酢酸セルロースは、熔融状態からの結晶化発熱量(ΔH_{cr})が5～17 J/g、好ましくは6～17 J/g (例えば、7～16 J/g)、さらに好ましくは10～16 J/g程度である。結晶化発熱量 ΔH_{cr} が5 J/g未満では、溶媒に対する溶解性の低下に伴って、流延法などによる成形性が低下し、17 J/gを超えると、結晶化度が高くなり、溶媒に対する溶解性が低下するとともに、溶液粘度が高くなり、高速での成形加工が困難となる。

本発明の酢酸セルロースは、耐湿性及び寸法安定性が高いとともに、酢化度が高いにも拘らず、前記のような結晶化発熱量を有しているため、溶媒に対する溶解性が高いとともに、溶液粘度が低く、高速での成形加工性が高い。

本発明の酢酸セルロースは本質的に結晶性が低いので、フィルム成形などに際

して特殊な処理を施すことなく、高い成形性を維持しつつ、効率よく成形品を得ることができる。酢酸セルロースは、成形法の種類に応じた種々の形態（例えば、粉末状、ペレット状など）で成形に供してもよいが、通常、酢酸セルロース溶液（ドープ）として使用する場合が多い。

酢酸セルロース溶液の溶媒は、酢酸セルロースの酢化度などに応じて選択でき、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類；ニトロメタンなどのニトロ化合物；酢酸メチルなどのエステル類；アセトンなどのケトン類；メチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ類などが例示できる。これらの溶媒は単独で又は混合して使用できる。さらに、四塩化炭素、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類、ニトロプロパン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、乳酸エチル、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、セロソルブアセテートやカルピトール類なども必要に応じて使用できる。

前記のように本発明の酢酸セルロースは、酢化度が高くても溶媒に対する溶解性が高いため、溶液中の酢酸セルロース含有量、酢酸セルロース溶液の粘度は、用途に応じて選択できる。なお、酢酸セルロースの溶液粘度は、高速成形性、特に流延法や紡糸法における高速成形性の尺度となり得る。すなわち、溶液粘度の低い酢酸セルロースは、高速での流延塗布や紡糸を可能にするとともに、表面が短時間内に平滑化する（すなわち、レベリング性が高い）ので、高速で成形しても成形性が高く、成形品の生産性を向上できる。酢酸セルロースの溶液粘度は、高速での成形性を損なわない範囲で選択でき、例えば、酢酸セルロース13重量%及びトリフェニルフォスフェート2重量%を含む15%溶液粘度は、下記の落球粘度法2により、20～70秒、好ましくは30～65秒程度である。

落球粘度法2

C T Aなどの酢酸セルロース42.7重量部を、トリフェニルフォスフェートを含む混合溶媒〔トリフェニルフォスフェート／*n*-ブタノール／メタノール／ジクロロメタン＝6.8：8.4：42.1：230（重量比）〕287.3重量部に溶解し、トリフェニルフォスフェートを含めた固形分15重量%の酢酸セルロース溶液を調製する。

この溶液を粘度管に注入し、25℃で溶液中に所定の鋼球を落下させ、標線間を鋼球が通過する秒数を15%溶液粘度とする。

本発明の酢酸セルロースの成形に際しては、他のセルロースエステル（例えば、セルロースプロピオネート、セルロースブチレートなどの有機酸エステル、硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロースなどの無機酸エステル）などを併用してもよい。また、酢酸セルロースには、必要に応じて、前記溶媒に加えて、種々の添加剤、例えば、エステル系可塑剤（例えば、トリアセチン、トリエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジプロピオネート、ジブチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、クエン酸トリエチルエステルなど）、無機粉体（例えば、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナなど）、熱安定化剤（例えば、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩など）、着色剤などを添加してもよい。

本発明の酢酸セルロースは、種々の成形法により、成形品を得ることができる。例えば、スピン法なども含む流延法によるフィルムやシート（写真用フィルムなど）、紡糸法による繊維の製造に利用できる。さらに、本発明の酢酸セルロースは、プラスチック、塗料のラッカー、電気絶縁材などの用途にも利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は実施例6、7及び比較例5で得られた酢酸セルロースの結晶化発熱量の測定結果を示すチャートである。

【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこの範囲に限定されるものではない。

(1) 粘度平均重合度の測定方法、及び算出方法

絶乾した酢酸セルロース約 0.2 g (精秤) を、メチレンクロライド：エタノール = 9 : 1 の溶液 100 ml に溶解する。これをオストワルド粘度計にて 25℃ で溶液の落下秒数を測定する。重合度を以下の式によって求める。一方、混合溶媒単独についても、上記と同様にして、落下秒数を測定し、以下の式によって粘度平均重合度を算出する。

$$\eta_{rel} = t / t_0$$

$$[\eta] = (\ln \eta_{rel}) / c$$

$$DP = [\eta] / (6 \times 10^{-4})$$

(式中、 t は溶液の落下秒数、 t_0 は溶媒の落下秒数、 c は溶液の酢酸セルロース濃度 (g / リットル) を示す)。

(2) 結晶化発熱量 (ΔH_{cr})

C T A などの酢酸セルロースの結晶性は、熱補償型示差走査熱量計 (D S C) を用いて評価できる。すなわち、酢酸セルロースを混合溶媒 (ジクロロメタン / エタノール = 9 / 1 (重量比)) に溶解して、酢酸セルロースの濃度 15 重量 % の溶液 (ドープ) を調製し、不織布を用いて加圧濾過する。得られたドープを、平滑なガラス板上にバーコートを用いて流延し、1 日風乾した後、生成したフィルムをガラス板から剝離し、80℃ で 4 時間真空乾燥する。このようにして得られたフィルム状試料約 10 mg を標準アルミパンに詰め、熱量計の試料台に載せて、酢酸セルロースの種類に応じた熔融温度で短時間保持し、酢酸セルロースを熔融させた後、降温速度 4℃ / 分で室温まで冷却し結晶化させる。なお、C T A の場合には、305℃ で 2 分間保持することにより、熔融させることができる。

このようにして得られた D S C 曲線の発熱ピーク面積から結晶化発熱量 (ΔH_{cr}) を求める。なお、D S C の測定は、窒素雰囲気下で行われ、温度較正は、I n (融点：156.60℃) S n (融点：231.88℃) の 2 点較正により行われるとともに、熱量較正は I n (融解熱量：28.45 J / g) の 1 点較正により行われる。ま

た、結晶化温度の解析法については、JIS K 7121-1987 の規定に準拠し、結晶化発熱量の解析法については、JIS K 7122-1987 の規定に準拠する。

(3) 酢化度

酢化度はケン化法により測定できる。すなわち、乾燥したCTAなどの酢酸セルロース 1.9 gを精秤し、アセトンとジメチルスルホキシドとの混合溶媒（容量比4：1）150mlに溶解した後、1 N-水酸化ナトリウム水溶液30mlを添加し、25℃で2時間ケン化する。フェノールフタレインを指示薬として添加し、1 N-硫酸（濃度ファクター：F）で過剰の水酸化ナトリウムを滴定する。また、上記と同様の方法により、ブランクテストを行う。そして、下記式に従って酢化度を算出する。

$$\text{酢化度 (\%)} = (6.005 \times (B - A) \times F) / W$$

（式中、Aは試料の滴定に要した1 N-硫酸のml数、Bはブランクテストの滴定に要した1 N-硫酸のml数、Fは1 N-硫酸の濃度ファクター、Wは試料重量を示す）。

(4) フィルム調製方法

力学強度の測定に供するフィルムは、所定量の酢酸セルロース、可塑剤を溶媒に溶解し、濾過した後、ガラス板上でクリアランスおよび流延速度が一定になるように流延し、乾燥することにより調整した。

(5) フィルムの力学物性

フィルムの力学強度は①引張伸度、②引張強度、③引裂強度、④耐折強度の4種の試験を行った。それぞれの評価方法を以下に示す。

① 引張伸度の測定

10cmに切り出したフィルムをISO1184-1983の規格に従い、初期試料長5 cm引張速度20mm/分で引っ張り、切断時のフィルム伸度から求めた。

② 引張強度の測定

10cmに切り出したフィルムをISO1184-1983の規格に従い、初期試料長5 cm引張速度20mm/分で引っ張り、切断時の荷重から求めた。

③ 引裂強度の測定

5 × 6.4cm に切り出したフィルムをISO6383/2-1983の規格に従って、引裂に要

した引裂荷重を求めた。

④耐折強度の測定

12cmの長さに切り出したフィルムをISO8776-1988の規格に従って、折り曲げによって切断するまでの往復回数を測定した。

実施例 1

セルロース 100重量部を硫酸11.7重量部、無水酢酸 260重量部、酢酸 450重量部を用いて、常法によりエステル化を行った。その後、加水分解を行い、得られたセルロースアセテートは、酢化度60.2%、粘度平均重合度 313、結晶化温度（ピーク温度 T_{pc} ）225℃、結晶化発熱量 ΔH_{cr} 14.0 J / gであった。この試料の粘度平均重合度と濃厚溶液落球粘度の関係は、 $\ln(\eta) = 4.53$ で、 $4.41 < \ln(\eta) < 4.68 < 4.77$ となり、式(1)及び式(2)を満たすものであった。このCTAのフィルム物性を表1に示す。

実施例 2

セルロース 100重量部を硫酸11.7重量部、無水酢酸 260重量部、酢酸 450重量部を用いて、常法によりエステル化を行った。その後、実施例1よりも長い加水分解を行い、得られたセルロースアセテートは、酢化度59.8%、粘度平均重合度 326、結晶化温度（ピーク温度 T_{pc} ）217℃、結晶化発熱量 ΔH_{cr} 12.2 J / gであった。この試料の粘度平均重合度と濃厚溶液落球粘度の関係は、 $\ln(\eta) = 4.80$ で、 $4.53 < \ln(\eta) < 4.93 < 5.07$ となり、式(1)及び式(2)を満たすものであった。このCTAのフィルム物性を表1に示す。

実施例 3

セルロース 100重量部を硫酸10.2重量部、無水酢酸 260重量部、酢酸 450重量部を用いて、常法によりエステル化を行った。その後、加水分解を行い、得られたセルロースアセテートは、酢化度60.6%、粘度平均重合度 315、結晶化温度（ピーク温度 T_{pc} ）233℃、結晶化発熱量 ΔH_{cr} 15.8 J / gであった。この試料の粘度平均重合度と濃厚溶液落球粘度の関係は、 $\ln(\eta) = 4.75$ で、 $4.43 < 4.71 < \ln(\eta) < 4.82$ となり、式(1)は満たすものの、式(2)は満たすものではなかった。このCTAのフィルム物性を表1に示す。

実施例 4

セルロース 100重量部を硫酸11.7重量部、無水酢酸 260重量部、酢酸 450重量部を用いて、常法によりエステル化を行った。その後、加水分解を行い、得られたセルロースアセテートは、酢化度60.2%、粘度平均重合度 298、結晶化温度（ピーク温度 T_{pc} ）225℃、結晶化発熱量 ΔH_{cr} 14.0 J / g であった。この試料の粘度平均重合度と濃厚溶液落球粘度の関係は、 $\ln(\eta) = 4.32$ で、 $4.28 < \ln(\eta) < 4.37 < 4.42$ となり、式(1) 及び式(2) を満たすものであった。この C T A のフィルム物性を表 1 に示す。

実施例 5

セルロース 100重量部を硫酸10.2重量部、無水酢酸 260重量部、酢酸 450重量部を用いて、常法によりエステル化を行った。その後、加水分解を行い、得られたセルロースアセテートは、酢化度60.8%、粘度平均重合度 295、結晶化温度（ピーク温度 T_{pc} ）237℃、結晶化発熱量 ΔH_{cr} 16.7 J / g であった。この試料の粘度平均重合度と濃厚溶液落球粘度の関係は、 $\ln(\eta) = 4.33$ で、 $4.25 < 4.30 < \ln(\eta) < 4.34$ となり、式(1) は満たすものの、式(2) は満たすものではなかった。この C T A のフィルム物性を表 1 に示す。

比較例 1

セルロース 100重量部を硫酸 8 重量部、無水酢酸 260重量部、酢酸 450重量部を用いて、常法によりエステル化を行った。その後、加水分解を行い、得られたセルロースアセテートは、酢化度61.1%、粘度平均重合度 322、結晶化温度（ピーク温度 T_{pc} ）243℃、結晶化発熱量 ΔH_{cr} 18.2 J / g であった。この試料の粘度平均重合度と濃厚溶液落球粘度の関係は、 $\ln(\eta) = 5.05$ で、 $4.50 < 4.85 < 4.98 < \ln(\eta)$ となり、式(1) 及び式(2) を満たすものではなかった。この C T A のフィルム物性を表 1 に示す。

比較例 2

セルコース 100重量部を硫酸 8 重量部、無水酢酸 260重量部、酢酸 450重量部を用いて、常法により比較例 1 より短い時間でエステル化を行った。その後、加水分解を行い、得られたセルロースアセテートは、酢化度60.9%、粘度平均重合度 293、結晶化温度（ピーク温度 T_{pc} ）239℃、結晶化発熱量 ΔH_{cr} 17.4 J / g であった。この試料の粘度平均重合度と濃厚溶液落球粘度の関係は、 $\ln(\eta) =$

4.35で、 $4.23 < 4.26 < 4.29 < \ln(\eta)$ となり、式(1)及び式(2)を満たすものではなかった。このCTAのフィルム物性を表1に示す。

比較例 3

セルロース 100重量部を硫酸 8 重量部、無水酢酸 260重量部、酢酸 450重量部を用いて、常法によりエステル化を行った。その後、加水分解を行い、得られたセルロースアセテートは、酢化度60.9%、粘度平均重合度 312、結晶化温度（ピーク温度 T_{pc} ）239℃、結晶化発熱量 ΔH_{cr} 17.2 J / g であった。この試料の粘度平均重合度と濃厚溶液落球粘度の関係は、 $\ln(\eta) = 4.86$ で、 $4.41 < 4.65 < 4.75 < \ln(\eta)$ となり、式(1)及び式(2)を満たすものではなかった。このCTAのフィルム物性を表1に示す。

比較例 4

セルロース 100重量部に硫酸 6 重量部、無水酢酸 260重量部、酢酸 450重量部を用いて、常法によりエステル化を行った。その後、加水分解を行い、得られたセルロースアセテートは、酢化度61.8%、粘度平均重合度 280、結晶化温度（ピーク温度 T_{pc} ）257℃、結晶化発熱量 ΔH_{cr} 21.3 J / g であった。この試料の粘度平均重合度と濃厚溶液落球粘度の関係は、 $\ln(\eta) = 4.50$ で、 $3.96 < 3.97 < 4.10 < \ln(\eta)$ となり、式(1)及び式(2)を満たすものではなかった。そのCTAのフィルム物性を表1に示す。

表 1

	力学物性(MD/TD)			
	引張伸度(%)	引張強度(kg/mm ²)	引裂強度(gf)	耐折強度(回)
実施例 1	51/56	12.7/12.4	33/33	140/150
実施例 2	54/55	13.2/12.6	33/32	160/152
実施例 3	50/51	12.6/12.3	30/26	145/127
実施例 4	51/50	12.7/12.5	28/27	137/131
実施例 5	48/47	12.5/12.8	26/25	125/117
比較例 1	44/50	12.4/12.3	16/17	105/100
比較例 2	41/42	11.7/11.3	25/23	120/116
比較例 3	50/47	11.0/12.0	26/23	130/118
比較例 4	40/39	12.6/10.5	16/17	100/89

* MD: フィルム流延方向、TD: フィルム流延方向に対し垂直方向

実施例 6

セルロース(水分4%含む)を酢酸で前処理活性化した後、セルロース 100重量部に対して硫酸11.7重量部、無水酢酸 258重量部及び酢酸 440重量部を用いてエステル化し、酢酸マグネシウムで中和した。得られた酢酸セルロースをケン化熱成することにより、粘度平均重合度319、酢化度60.0%のCTAを得た。このCTAの粘度平均重合度と濃厚溶液落球粘度の関係は、 $\ln(\eta) = 4.65$ で、 $4.47 < \ln(\eta) < 4.79 < 4.91$ となり、式(1)及び式(2)を満たすものであった。なお、ケン化時間は30分である。

実施例 7

ケン化時間を25分に短縮し、無水酢酸の使用量を 265重量部とする以外、実施例6と同様にして、粘度平均重合度323、酢化度60.2%のCTAを得た。このCTAの粘度平均重合度と濃厚溶液落球粘度の関係は、 $\ln(\eta) = 4.76$ で、 $4.51 < \ln(\eta) < 4.87 < 5.00$ となり、式(1)及び式(2)を満たすものであった。

比較例 5

硫酸の使用量を 7.8 重量部に低減するとともに、ケン化時間を 40 分とする以外、実施例 6 と同様にして、粘度平均重合度 322、酢化度 61.1% の C T A を得た。この C T A の粘度平均重合度と濃厚溶液落球粘度の関係は、 $\ln(\eta) = 5.05$ で、 $4.50 < 4.85 < 4.98 < \ln(\eta)$ となり、式 (1) 及び式 (2) を満たすものではなかった。

そして、上記実施例 6、実施例 7 及び比較例 5 で得られた酢酸セルロースの結晶化温度（ピーク温度 T_{pc} ）、結晶化発熱量 ΔH_{cr} 、15% 溶液粘度（落球粘度法 2）及びフィルム成形性、フィルムの力学物性について調べたところ、表 2 に示す結果を得た。さらに、実施例 6、実施例 7 及び比較例 5 で得られた酢酸セルロースの結晶化発熱量の測定結果（チャート）を図 1 に示す。なお、フィルム成形性については、前記結晶化発熱量（ ΔH_{cr} ）の項で述べたのと同様にして、実施例 6、実施例 7 及び比較例 5 の酢酸セルロースを濃度 15 重量% で含む溶液（ドープ）を調製し、それぞれの溶液を間隔をあけて平滑なガラス板上に滴下し、バーコータを用いて各滴下試料を流延した後、塗布皮膜の表面状態を相対的に比較観察し、最も短時間内に表面が平滑化する試料を優とし、表面の平滑化に最も時間を要した試料を不可とする基準で、優、良、不可の順で序列化することによりフィルム成形性を評価した。

表 2

	実施例 6	実施例 7	比較例 5
酢化度 (%)	60.0	60.2	61.1
平均重合度	319	323	322
結晶化温度 T _{pc} (°C)	220	224	241
結晶化発熱量 ΔH _{cr} (J/g)	12.5	14.0	17.5
15%溶液粘度 落下秒数 (秒)	55	61	82
フィルム成形性	優	優	不可
引っ張り伸度 (%)	48/54	44/43	44/43
引っ張り強度 (kg/mm ²)	12.9/12.9	12.3/11.3	12.0/12.0
引裂強度 (gf)	27/28	32/32	23/25
耐折強度 (回)	171/171	132/119	104/101

表 2 より明らかなように、比較例 5 の酢酸セルロースは、高重合度であるものの、濃厚溶液の粘度が高くフィルム成形性が充分でない。これに対して、実施例 6 及び実施例 7 の酢酸セルロースは、重合度、酢化度が高いにも拘らず、濃厚溶液の粘度は低く成形性が高い。

実施例 8

ケン化時間を 120 分にし、無水酢酸の使用量を 260 重量部とする以外、実施例 6 と同様にして、粘度平均重合度 291、酢化度 59.0%、結晶化温度（ピーク温度 T_{pc}）201°C、結晶化発熱量 ΔH_{cr} 8.5 J/g、15% 溶液粘度（落球粘度法 2）35.5 の CTA を得た。この CTA の粘度平均重合度と濃厚溶液落球粘度の関係は、 $\ln(\eta) = 4.22$ で、 $4.21 < \ln(\eta) \leq 4.22 < 4.24$ となり、式 (1) 及び式 (2) を満たすものであった。

比較例 6

硫酸の使用量及びケン化時間を調整した以外、実施例 6 と同様にして、粘度平

均重合度134、酢化度57.6%のCTAを得た。このCTAの粘度平均重合度と濃厚溶液落球粘度の関係は、 $\ln(\eta) = 2.95$ で、式(1)及び式(2)を満たすものではなかった。このCTAの結晶化発熱量 ΔH_{cr} を測定したところ、結晶化の挙動が観察されず、結晶化発熱量 ΔH_{cr} は0 J/gであった。また、結晶化発熱量の項で述べたのと同様にして、酢酸セルロース15重量%を含む溶液(ドープ)を調製したところ、酢酸セルロースが溶媒に完全に溶解せず、白濁しており、フィルム成形には適さなかった。フィルムの力学物性も引張伸度 30/25(%)、引張強度 7.0/6.5(kg/mm²)、引裂強度 13/11(gf)、耐折強度 85/97(回)で実用には適さなかった。

本発明の酢酸セルロースは、成形品の物性、特にフィルム強度が向上し、しなやかさが増したものである。さらに、結晶化発熱量が小さく、低結晶性であり、成形性に優れている。また、平均重合度及び平均置換度が高いにも拘らず、溶媒に対する溶解性が高く、成形性が高い。そのため、溶液粘度が小さな酢酸セルロース溶液を用い、成形加工速度が大きな成形法により、耐湿性、寸法精度の高い成形品を得ることができる。

請求の範囲

1、平均酢化度が59%以上で、粘度平均重合度(DP)が290以上であり、粘度平均重合度(DP)に対する落球粘度法による濃厚溶液粘度(η)が下記の式(1)で表されることを特徴とするセルロースアセテート。

$$2.814 \times \ln(DP) - 11.753 \leq \ln(\eta) \leq 7.28 \times \ln(DP) - 37.059 \quad (1)$$

2、平均酢化度が59%以上で、粘度平均重合度(DP)が290以上であり、粘度平均重合度(DP)に対する落球粘度法による濃厚溶液粘度(η)が下記の式(2)で表されることを特徴とするセルロースアセテート。

$$2.814 \times \ln(DP) - 11.753 \leq \ln(\eta) \leq 6.29 \times \ln(DP) - 31.469 \quad (2)$$

3、粘度平均重合度(DP)が310以上である請求項1又は2記載のセルロースアセテート。

4、平均酢化度が59~62.5%である請求項1~3の何れか1項に記載のセルロースアセテート。

5、平均酢化度が59~61.5%である請求項4記載のセルロースアセテート。

6、平均酢化度が59~60.5%である請求項5記載のセルロースアセテート。

7、熔融状態からの結晶化発熱量(ΔH_{cr})が5~17 J/gである請求項1~6の何れか1項に記載のセルロースアセテート。

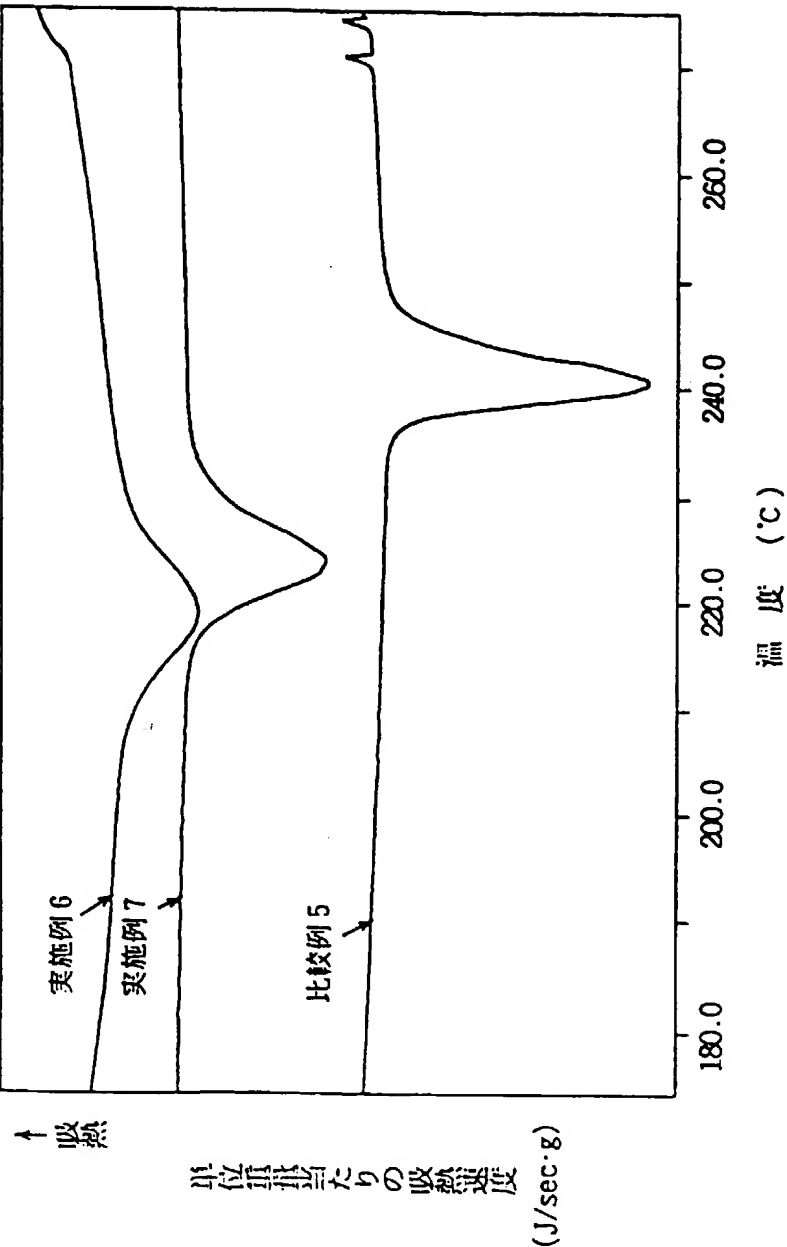
8、熔融状態からの結晶化発熱量(ΔH_{cr})5~16 J/gである請求項7記載のセルロースアセテート。

9、製造時の硫酸触媒量がセルロース100重量部に対して10~15重量部で反応して得られることを特徴とする請求項1~8の何れか1項に記載のセルロースアセテート。

10、硫酸触媒量をセルロース100重量部に対して10~15重量部で反応することによって、請求項1~9の何れか1項に記載のセルロースアセテートを得ることを特徴とする、セルロースアセテートの製造方法。

図面

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08B3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08B3/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 62-502550, (Eastman Kodak Co.), October 1, 1987 (01. 10. 87) & US, 4590265, A	1 - 10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 24, 1996 (24. 05. 96)

Date of mailing of the international search report

June 4, 1996 (04. 06. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08B3/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08B3/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 62-502550, (イーストマン・コダック・カンパニー), 1. 10月. 1987 (01. 10. 87) & US, 4590265, A	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 05. 96

国際調査報告の発送日

04.06.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

4 C

7433

弘実 謙二

電話番号 03-3581-1101 内線 3454